

学校编码: 10384

分类号_____密级 _____

学号: X2009192004

UDC _____

厦门大学

硕 士 学 位 论 文

从硫铁矿烧渣回收铁精粉的研究

Study on Recovering Iron Concentrate from Pyrite Slag

黄 长 春

指导教师姓名: 李 军 教授

专 业 名 称: 化 学 工 程

论文提交日期: 2014 年 月

论文答辩时间: 2014 年 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人： _____

2014 年 月

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

硫铁矿制酸过程中会排出大量的废渣（硫酸烧渣），形成废料堆积。烧渣的主要成分是铁的氧化物，具有较高的回收价值。本研究基于不同产地硫酸烧渣的组成、结构及形态，将烧渣分为两类（即黑色烧渣和红色烧渣）进行针对性分离回收，生产符合高炉炼铁一般要求的铁精粉产品，同时对其杂质进行综合利用。

对四氧化三铁含量较高的烧渣（黑色烧渣），采用物理选矿和化学选矿相结合的处理方法进行研究，提出并建立磁选—碱溶的两步法，提出回收碱溶后的硅酸钠溶液制备纳米二氧化硅的方法。先通过磁选进行物理选矿，对四氧化三铁初步富集；再采用氢氧化钠溶解其中部分二氧化硅，进一步提升铁品位。试验表明，将 40% 的烧渣在经过水洗球磨 5 分钟后进行磁选分离，如此重复 8 次后，可将全铁含量提升至 55%；将所得烧渣用 10% 的氢氧化钠溶液以固液比 1:2 在 80℃ 下反应 8 个小时，最终所得铁精粉的全铁含量在 60% 以上，杂质 S 含量在 0.5% 以下，符合高炉炼铁的一般要求。所得硅酸钠溶液采用高压二氧化碳碳化制备硅酸凝胶，并用超临界法干燥，回收制备纳米二氧化硅；所制得的二氧化硅比表面积高达 686 m²/g，孔容高达 3.27 cm³/g，可作为涂料消光剂、催化剂载体、保温材料等进行应用。

对氧化铁含量较高的烧渣（红色烧渣），采用化学选矿法进行处理，回收制备铁精粉。提出并建立硫溶解—沉淀转换—沉淀溶解的三步脱硫法。在常温下将烧渣于 5% 硫化钠溶液中搅拌 40 分钟除去单质硫，用 5% 碳酸钠溶液将烧渣中的硫酸钙转为硫酸钠溶解，再用稀盐酸溶解除去碳酸钙。最终样品中的全铁含量从 55% 提升到 62%，硫含量从 2.8% 降低到 0.46%，所得产品符合炼铁用铁精粉要求。

在仅考虑原料成本的情况下，初步分析了两种回收工艺的经济效益。对黑色烧渣的回收工艺，主要的利润在于高附加值二氧化硅产品，每生产 1 吨铁精粉可回收制备二氧化硅 0.099 吨，根据产品用途，利润可达几千元/吨；对红色烧渣的回收工艺，操作流程简单，铁精粉和副产品多硫化钠都可获得利润；当烧渣中单质硫的含量为 1% 时，净利润可达 485 元/吨，经济效益较好。

本研究通过对硫铁矿烧渣的分类研究处理，建立了铁、硅、硫综合回收的工艺流程，可望解决硫铁矿烧渣回收利用中工艺复杂、产品质量低、回收率低、成

本高等问题。

关键词：硫铁矿烧渣；回收；铁精粉；二氧化硅；超临界干燥；脱硫；经济效益

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

A considerable amount of waste slag is produced from the pyrite processing procedure every year and accumulated as wastes. The main components of the slag are iron oxides, recovery of which is of high commercial value. In this study, based on its composition, structure and morphology, the waste slag was divided into two categories, namely, black slag and red slag, for separation and recovery, with the iron concentrate in the final products meeting the general requirement for the blast furnace iron-making. Meanwhile, the side products from the treatment were investigated for further utilization.

For the recovery of black slag which has high content of Fe_3O_4 , a two-step method of combining physical ore-dressing with chemical ore-dressing was developed, including magnetic separation and alkali dissolution. Namely, magnetic separation was used firstly to enrich iron oxide preliminarily; and then, by using the sodium hydroxide to dissolve a part of silica, the iron content of slag was further promoted. The side product sodium silicate from the second procedure was recycled for preparing silica. Experimental results showed that, the iron content of the raw black slag (40%) after washing and ball milling for 8 times (with each 5 min) could reach to 55%. This new slag was further treated with 10 % sodium hydroxide solution at the solid-liquid ratio of 1:2 and the temperature of 80°C for 8 hours. Eventually, the iron content arrived at more than 60% with the impurity content of S below 0.5%, which is complied with the general requirements of blast furnace iron-making. The resulting sodium silicate solution was used to prepare silica gel by using a high pressure carbonation process. Supercritical CO_2 drying was employed to obtain the final silica product with a surface area of $686\text{ m}^2/\text{g}$ and a pore volume of $3.27\text{ cm}^3/\text{g}$. This material can be used as the coating matting agent, catalyst carrier, insulation material, and so on.

For the recovery of red slag which has a high content of Fe_2O_3 , a three-step method of chemical ore-dressing was developed, including sulfur dissolution, transformation of the precipitate, and dissolution of the precipitate. Namely, at normal temperature, the slag was treated with sodium sulfide solution (5 %) for 40 min to remove the elemental sulfur; the slag was further treated with sodium carbonate solution (5%) to remove the calcium sulfate, and finally hydrochloric acid was used to dissolve the resulted calcium carbonate. The iron content of the final sample was improved from 55% to 62%, and the sulfur content was reduced from 2.8% to 0.46%, which is complied with the general requirements of blast furnace iron-making.

The economy of the two recovery processes were preliminary analyzed with only considering the raw material costs. For the recovery of black slag, the main profit lies in the high value-added silica products. 0.099 ton of silica can be recycled while one ton of iron concentrate is produced; the profit can reach several thousand yuan/ton. For the recovery of red slag, due to its simple operation, less operating costs are needed, and the iron concentrate and the by-product polysulfide both make profit. When the content of the elemental sulfur in the raw material is 1%, the profit reaches 485 yuan/ton.

In this paper, through the research for the two types of pyrite slag, we established comprehensive processes for recovery of iron, silicon and sulfur to hopefully solve those problems such as process complexity, low product quality, low recovery rate and high cost in the traditional pyrite slag recycling processes.

Keywords: Pyrite Slag; Recycle; Iron Concentrate; Silica; Supercritical Fluid Drying; Desulfurization; Economic Benefit.

目 录

摘要	I
第一章 文献综述	1
1.1 我国目前铁精粉供求现状	1
1.2 我国硫酸工业及其烧渣生产情况	2
1.2.1 国内硫铁矿烧渣的组成和结构分析	3
1.2.2 硫铁矿烧渣的结构	4
1.3 当前国内外硫铁矿烧渣回收情况	5
1.3.1 国外硫铁矿烧渣回收情况 [□]	5
1.3.2 国内硫铁矿烧渣回收现状	5
1.4 当前回收铁精粉各方法的比较分析	8
1.4.1 常规物理选矿法	8
1.4.2 磁化焙烧-磁选	9
1.4.3 化学选矿法	11
1.4.4 当前硫铁矿烧渣回收利用存在的问题	11
1.5 本论文的研究立意	12
第二章 黑色烧渣的处理	13
2.1 实验原料和设备	13
2.1.1 实验原料	13
2.1.2 实验试剂	13
2.1.3 实验仪器	14
2.2 实验方法及步骤	15
2.2.1 磁选	16
2.2.2 碱溶	16
2.3 分析方法	16
2.3.1 全铁分析——滴定分析法	16
2.3.2 杂质分析——X 射线荧光分析法	17
2.4 结果与讨论	17

2.4.1	磁选效果的影响因素	17
2.4.2	碱溶的影响因素分析	19
2.4.3	回收率分析	23
2.5	结论.....	23
第三章	黑渣处理液中二氧化硅的回收	25
3.1	二氧化硅介绍.....	25
3.1.1	纳米二氧化硅的性质	25
3.1.2	纳米二氧化硅的应用	25
3.1.3	纳米二氧化硅的制备	27
3.2	实验试剂和设备.....	29
3.2.1	实验试剂	29
3.2.2	实验仪器	29
3.3	实验方法及步骤.....	30
3.3.1	碳化	30
3.3.2	干燥	31
3.4	结果与讨论.....	32
3.4.1	比表面积和孔容的测定	32
3.4.2	平均粒径 D_{50} 的测定	32
3.4.3	实验结果与应用分析	32
3.5	结论.....	33
第四章	红色烧渣的处理	34
4.1	实验原料和设备.....	34
4.1.1	实验原料	34
4.1.2	实验试剂	34
4.1.3	实验仪器	36
4.2	分析方法.....	36
4.2.1	全组分分析	36
4.2.2	铁含量分析	36

4.2.3 杂质分析	37
4.3 实验方法及步骤.....	37
4.3.1 硫的溶解	37
4.3.2 沉淀的转换	38
4.3.3 沉淀的溶解:	39
4.3.4 产品质量分析	39
4.3.5 铁回收率计算	40
4.4 结论.....	40
第五章 硫铁矿烧渣回收铁精矿的经济效益初步分析	41
5.1 黑色烧渣.....	41
5.1.1 处理过程所用到的原料规格及参考价格	41
5.1.2 处理后所得产品规格及价格	41
5.1.3 综合效益分析	41
5.1.4 小结	42
5.2 红色烧渣.....	42
5.2.1 处理过程所用到的原料规格及价格	42
5.2.2 处理后所得产品规格及价格	43
5.2.3 初步效益分析	43
5.2.4 小结	44
第六章 总结	45
[参考文献].....	47
致谢语.....	52

第一章 文献综述

介绍了我国当前铁矿石供求状况和我国近年来制酸工业中硫铁矿烧渣的生产及利用现状，对硫铁矿烧渣的组成和结构及其回收利用的复杂性进行了分析，综合介绍了当前从硫铁矿烧渣回收铁精粉的各种研究方法和处理工艺并进行分析比较，最后提出了本文的立意和研究内容。

1.1 我国目前铁精粉供求现状

被称为"全球吸铁石"的中国，目前是世界铁矿石市场最大买主。2000 年以来，随着经济高速发展，我国对于铁矿石的需求大幅增加，国内产量无法满足需求，钢铁企业需要大量进口铁矿石，因此我国进口铁矿石的数量逐年递增，进口量占需求量的比重亦逐步提高。根据中国国土资源公报和中华人民共和国国民经济和社会发展统计公报中铁矿石进口量的统计数据^[1-6]，2006 年至 2011 年我国铁矿石进口情况如图 1-1 所示。

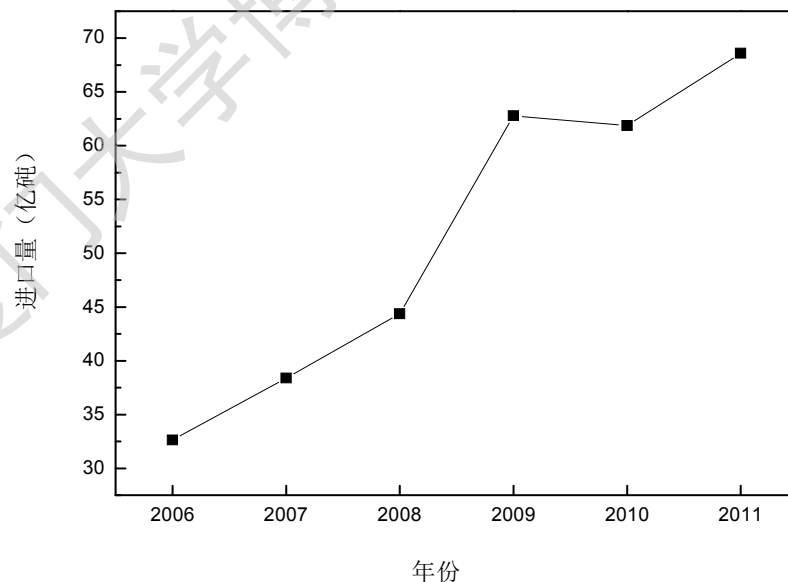


图 1-1 2006~2011 年我国铁矿石年进口量

我国已成为世界第一大铁矿石进口国，形成了对进口铁矿石的较高依存度。但与此同时，我国却未能掌握铁矿石的国际定价权。进口铁矿石价格的上涨，已经对钢铁企业的发展形成了巨大压力，并制约了我国钢铁工业的发展。2006~2011年我国进口铁矿石到岸均价^[7]如图 1-2 所示。当前全铁含量在 60%以上的铁精粉价格维持在 900 元/吨以上，并逞上涨趋势。

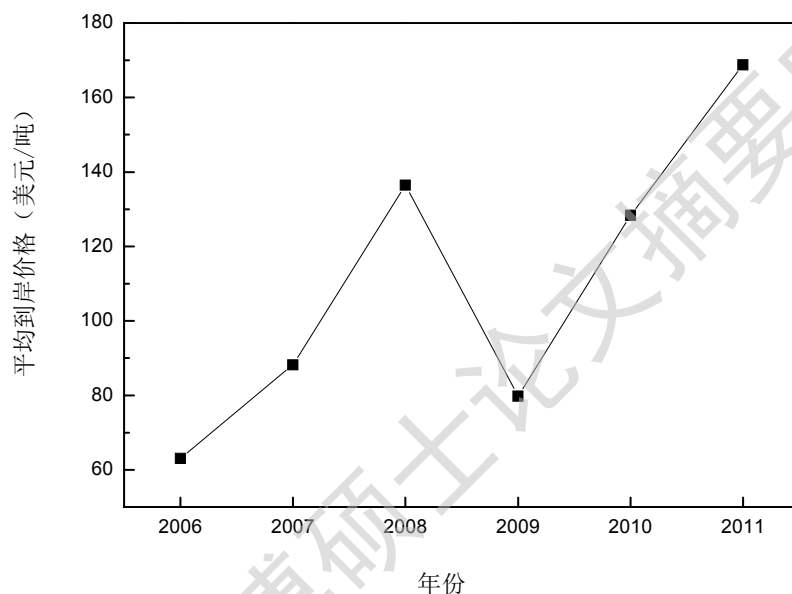


图 1-2 2006~2011 进口铁精矿平均到岸价格

1.2 我国硫酸工业及其烧渣生产情况

自 2000 年来我国硫酸产量以年均增长率超过 10% 的速度增加，2010 年全国硫酸总产量突破 7000 万吨，同比增长 18.7%。硫酸生产工艺形成了以“硫磺—冶炼烟气—硫铁矿”三大原料制酸为主的三足鼎立格局^[8]。

硫铁矿制酸过程中会排出大量的渣（以下统称为烧渣），每生产 1 吨硫酸产出烧渣 0.8-1.1 吨，我国每年硫酸渣的产量已经超过 1200 万吨，堆存占地超过 1000 万 m^2 。露天堆放的硫酸渣遇风微尘四处飘扬，污染空气，遇雨流出呈酸性的粉红色、铁锈色污水，并带有铅、砷等有毒有害离子，给周边地表、地下水及生

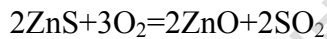
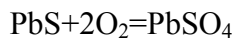
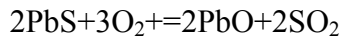
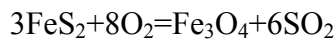
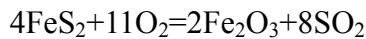
态环境造成危害^[9-11]。充分回收利用这些烧渣不仅能缓解我国铁资源不足的问题，更能减轻工业污染，释放工业用地。

1.2.1 国内硫铁矿烧渣的组成和结构分析

1.2.1.1 硫铁矿烧渣的组成

生产实践中硫酸原料多为含硫大于 35% 的硫精矿，除黄铁矿外还含有一定量的硅酸盐矿物和少量黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、辉钼矿、辉铋矿、辉锑矿、毒砂等矿物，烧结后进入硫酸渣，造成硫酸渣的组成复杂。

制酸时主要的化学反应式如下^[11]：



硫铁矿烧渣中金属矿物以磁铁矿、赤铁矿、褐铁矿为主、含少量的黄铁矿、磁黄铁矿及微量的黄铜矿；非金属矿物主要是方解石、白云石、石英，其次为云母、高岭石、长石，还有少量的绿泥石和角闪石^[12]。硫铁矿烧渣的主要化学成分有 Fe_2O_3 ， Fe_3O_4 ， FeO ， SiO_2 ，此外还有 S，Cu，Pb，Zn， Al_2O_3 ，CaO，MgO 等。不同产地的硫铁矿烧渣化学组成差别很大。

表 1-1 为国内部分硫铁矿烧渣的化学组成，各烧渣的全铁含量最低的只有 27%，最高的达到了 66%。烧渣的全铁含量主要与入炉的硫精矿品位有关，当前国内只有少数几家制酸企业采用品位 45% 以上的硫精矿，其生成的烧渣中全铁含量大于 60%。

表 1-1 一些不同来源的硫铁矿烧渣的主要化学组成

组分含量 (%)	TFe	SiO ₂	S	CaO	Al ₂ O ₃	ZnO	CuO	As ₂ O ₃	PbO	MgO
江西新余	54.8	5.1	2.8	2.5	1.43	1.34	0.24	1.25	1.24	1.04
江西新余	40.5	29.8	0.32	2.18	4.01	2.33	0.28	-	0.43	0.53
山东威海 ^[13]	50.1	18.8	0.84	2.26	2.44	-	-	-	-	1.83
粤西 ^[11]	50.7	20.8	0.59	4.60	4.75	0.29	-	-	0.05	4.10
四川德阳 ^[14]	44.3	11.3	3.43	6.33	2.46	-	-	-	-	10.5
四川江安 ^[14]	54.3	10.1	0.59	3.43	9.29	-	-	-	-	0.60
山东淄博 ^[14]	57.7	6.68	1.60	3.33	1.25	-	-	-	-	0.58
江苏靖江 ^[14]	27.2	29.3	3.27	6.79	8.95	-	-	-	-	4.05
上海 ^[14]	49.7	16.8	1.10	1.84	3.86	-	-	-	-	1.18
贵州 ^[15]	41.9	27.8	1.91	1.30	4.31	0.10	0.01	-	0.04	0.51
南京梅山 ^[16]	66.3	1.63	0.24	0.63	0.14	0.02	0.08	-	0.02	0.35
大冶 ^[17]	48.5	17.0	2.20	5.95	1.29	0.25	0.5	0.04	0.09	2.05
云南 ^[18]	49.8	12.3	2.17	0.45	1.64	-	0.5	0.02	0.31	0.21
铜陵 ^[19]	51.2	16.3	1.07	3.35	2.79	-	0.4	0.21	-	1.54
武汉 ^[20]	46.1	18.7	2.55	5.40	3.84	0.11	0.19	-	0.02	2.25
广东云浮 ^[21]	65.4	2.78	0.52	0.32	0.37	0.10	0.01	0.01	0.11	0.12

1.2.2 硫铁矿烧渣的结构

张德海^[22]通过 X 射线衍射分析、扫描电镜、电子探针、显微照相技术及化学多元素分析对烧渣进行了工艺矿物学研究。硫铁矿碎屑在焙烧时发生去棱角化,形成各种形状的颗粒。硫铁矿的立方体晶形很容易形成球状颗粒,由于大量气体逸出。矿物颗粒变得疏松多孔,成份也发生了变化。烧渣中矿物质地十分疏松而碎,矿物结构主要有蜂窝状结构、半自形—它形晶结构、浸染状结构、残余结构和包裹结构,其中尤以浸染状结构为主。

硫铁矿烧渣的特殊结构给选矿带来了困难。采用弱磁选工艺提取磁铁矿时,由于烧渣中磁铁矿的疏松结构使之形成强烈的磁团聚,使脉石夹杂现象严重。磁铁矿呈皮壳状包裹着脉石,使大量脉石进入磁选精矿中。由于烧渣中铁矿物密度较天然铁矿物密度低,铁矿物多呈蜂窝状结构,其与脉石矿物的密度差较小,使重选工艺分选效果很差。应用反浮选工艺虽可以取得较好的分选效果,但被铁矿物呈皮壳状包裹着的脉石很难上浮,仍不能获得理想的分选指标。

1.3 当前国内外硫铁矿烧渣回收情况

1.3.1 国外硫铁矿烧渣回收情况^[23]

国内外很早就开始硫铁矿烧渣综合利用的研究与实践,目前在日本、德国等发达国家已形成较为完善的工艺流程,并在工业生产中取得显著的经济效益。由于国外硫铁矿品位普遍较高,入炉硫铁矿硫品位 $W(S)$ 为 45%~50%,焙烧后的硫铁矿烧渣铁品位 $W(Fe)$ 基本高于 60%,无需处理就可用作炼铁原料,因此国外硫铁矿烧渣的综合利用侧重于其它有价金属的回收,并根据烧渣中 Cu、Pb、Zn、Co 等有价金属及 S、As 等有害杂质含量情况先后开发了高温氯化焙烧法、低温氯化焙烧浸出法、直接浸出法等技术。但从国外生产实践来看,这些技术都存在对烧渣质量要求高、工艺流程复杂、技术要求高、设备投资大、生产成本高等问题,目前尚无法在国内推广使用。

1.3.2 国内硫铁矿烧渣回收现状

长期以来,我国大多数硫铁矿制酸企业都使用 $W(S)$ 35%左右的硫铁矿,只

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库